

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-343501

(43) 公開日 平成11年(1999)12月14日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 2 2 F 1/02

B 2 2 F 1/02

D

審査請求 有 請求項の数 4 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-165893

(22) 出願日 平成10年(1998) 5 月29日

(71) 出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都品川区大崎1丁目11番1号

(72) 発明者 豊島 義治

山口県下関市彦島迫町6-7-13 済美寮  
101

(72) 発明者 荒木 隆之

山口県下関市彦島西山町2-8-3 三井  
金属社宅203

(72) 発明者 林 尚男

山口県下関市彦島迫町5-4-5

(72) 発明者 島村 宏之

東京都北区西ヶ原3-32-19

(74) 代理人 弁理士 友松 英爾

(54) 【発明の名称】 複合ニッケル微粉末及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 積層セラミックコンデンサの内部電極材料用等に好適にであり、ペースト中のニッケル微粉末の急激な熱収縮開始温度が600～700℃近傍より更に高温側にシフトし、かつニッケル微粉末中の金属ニッケルが酸化拡散しにくい複合ニッケル微粉末を提供する。

【解決手段】 ニッケル粒子表面上にTiO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、BaTiO<sub>3</sub>のうちから選ばれる少なくとも1種以上の酸化物（以下、単に酸化物と称す）が存在する複合ニッケル微粉末である。これら複合ニッケル微粉末は表面を酸化処理したニッケル微粉末を液中に分散させたスラリーに、Ti、Mn、Cr、Al、Si、Y、Zr、Ba塩のうちから選ばれる少なくとも1種以上を含む水溶液を添加した後、酸もしくはアルカリでpHを調整し、ニッケル粒子表面に添加塩金属酸化物を形成する表面処理を施すことにより製造される。さらには、表面処理後に、洗浄、乾燥して得られた微粉末をオングミル、ハイブリタイザー、コートマイザー、ディスパーコート、ジェットマイザーのいずれかの装置で処理するようにしてもよい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ニッケル粒子表面上にTiO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、BaTiO<sub>3</sub>のうちから選ばれる少なくとも 1 種以上の酸化物が存在する複合ニッケル微粉末。

【請求項 2】 前記TiO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、BaTiO<sub>3</sub>のうちから選ばれる少なくとも 1 種以上の酸化物の総重量比率が粉末全体に対して0.1～5 wt%である請求項 1 記載の複合ニッケル微粉末。

【請求項 3】 表面を酸化処理したニッケル微粉末を液中に分散させたスラリーに、Ti、Mn、Cr、Al、Si、Y、Zr、Ba塩のうちから選ばれる少なくとも 1 種以上を含む水溶液を添加した後、酸もしくはアルカリでpHを調整し、ニッケル粒子表面に添加塩金属酸化物を形成する表面処理を施す請求項 1 又は 2 記載の複合ニッケル微粉末の製造方法。

【請求項 4】 表面を酸化処理したニッケル微粉末を液中に分散させたスラリーに、Ti、Mn、Cr、Al、Si、Y、Zr、Ba塩のうちから選ばれる少なくとも 1 種以上を含む水溶液を添加した後、酸もしくはアルカリでpHを調整し、ニッケル粒子表面に添加塩金属酸化物を形成する表面処理を施した後、洗浄、乾燥して得られた微粉末をオングミル、ハイブリタイザー、コートマイザー、ディスペーパーコート、ジェットマイザーのいずれかの装置で処理する請求項 3 記載の複合ニッケル微粉末の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、主に積層セラミックコンデンサの内部電極材料用等に好適であり、熱収縮特性に優れた複合ニッケル微粉末及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術およびその問題点】積層セラミックコンデンサはセラミック誘電体と内部電極とを交互に重ねて圧着、焼成一体化したものである。従来、この内部電極材料としては白金、パラジウムが使用されていたが、近時にはこれら白金、パラジウムに代えてニッケル等の卑金属を用いる技術が進んでいる。積層セラミックコンデンサの内部電極形成は通常、材料である上記金属微粉末をペースト化し、セラミック基板上に印刷したものを複数枚重ねて加熱圧着して一体化した後、還元雰囲気中で加熱焼成を行うのが一般的である。

【0003】しかし、焼成の際にセラミック基材と内部電極材料の熱収縮の相違に起因して発生するデラミネーションやクラック等の欠陥が問題視されていた。本発明者らはかかる問題点を克服する手段として、ニッケル微粉末中にマグネシウム及び／又はカルシウムを特定の範囲内で含有させ、熱収縮特性を改善する技術を既に出願している（特願平9-342793号）。この技術によれば、従来のニッケル超微粉で生じる400～500℃近傍からの急激

な熱収縮が防止でき、かつ急激な熱収縮開始温度が600～700℃近傍の高温側にシフトさせることができる。

【0004】しかしながら、元来ニッケル微粉末は粒子の粒径にもよるが、400～500℃近傍より急激な熱収縮が発生し易く、上記特願平9-342793号記載の技術をもってしてもその急激な熱収縮発生開始を600～700℃近傍程度にしか改善できないものであった。通常、誘電体の焼成温度は1200℃程度まで昇温させることから、デラミネーションやクラックの抑制のためには、熱収縮発生開始温度はさらに高温側にシフトさせることが望ましい。加えて、セラミック基材の焼成温度が高い材料においては焼成雰囲気中の酸素濃度をかなり下げても、ニッケル微粉末中の金属ニッケルの一部が酸化され、セラミック基材中に拡散する現象により焼成後の内部電極欠損が生じたりする。このようなことから、ペースト用のニッケル微粉末に求められる特性としては、セラミック基材の収縮曲線に近づけるため、より高温側へ急激な熱収縮開始温度をシフトさせるとともに、焼成中にニッケル微粉末中の金属ニッケルがセラミック基材中に拡散しにくくすることが重要視される。

【0005】本発明者らは前記課題を解決し、ペースト中のニッケル微粉末の急激な熱収縮開始温度が600～700℃近傍より更に高温側にシフトし、かつニッケル微粉末中の金属ニッケルが酸化拡散しにくいニッケル微粉末を提供することを目的として鋭意研究を重ねた結果、本発明を為すに至ったものである。

## 【0006】

【問題点を解決するための手段】すなわち、本発明によれば、ニッケル粒子表面上にTiO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、BaTiO<sub>3</sub>のうちから選ばれる少なくとも 1 種以上の酸化物（以下、単に酸化物と称す）が存在する複合ニッケル微粉末が提供される。また、これら複合ニッケル微粉末は表面を酸化処理したニッケル微粉末を液中に分散させたスラリーに、Ti、Mn、Cr、Al、Si、Y、Zr、Ba塩のうちから選ばれる少なくとも 1 種以上を含む水溶液を添加した後、酸もしくはアルカリでpHを調整し、ニッケル粒子表面に添加塩金属酸化物を形成する表面処理を施すことにより複合ニッケル微粉末を製造する方法が提供される。さらには、表面処理後に、洗浄、乾燥して得られた微粉末をオングミル、ハイブリタイザー、コートマイザー、ディスペーパーコート、ジェットマイザーのいずれかの装置で処理するようにしてもよい。なお、酸化物形成工程に供せられる表面を酸化処理したニッケル微粉末はニッケル微粉末を液中で酸化処理したニッケル微粉末を使用するようにしてもよい。

## 【0007】

【発明の態様】本発明に係る複合ニッケル微粉末における重要な特徴は、ニッケル微粉末表面上にTiO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、BaTiO<sub>3</sub>のうちから選ばれる少なくとも 1 種以上の酸化物が存在していること

にあり、その酸化物量は粉末全体に対する酸化物の総重量比率が0.1~5wt%の範囲内となるようにすることが好ましい。酸化物が粉末全体にたいして0.1wt%未満ではその効果が不十分であり、逆に5wt%を越えると積層セラミックコンデンサの内部電極材料として使用したとき、コンデンサの誘電特性に悪影響を及ぼしやすい。

【0008】セラミック基材のような固体相を重ねて焼成結合を施す場合等における固体相間にあつては、一般的に金属はセラミック基材に較べると拡散係数が大きい。ため、高温になるにつれ、固相粒界において拡散係数の大きな金属相から拡散係数の小さなセラミック相への拡散が進みやすい。従つて、セラミック誘電体焼成のような固体相間での焼成結合では、ニッケル微粉末中の金属ニッケルのセラミック基材中への拡散が著しく、内部電極を構成する金属ニッケルがセラミック誘電体中へ拡散することにより内部電極に欠損部が生じやすい。

【0009】本発明において、酸化物形成処理として湿式法を採用する。それは、酸化物処理を施す以前のニッケル微粉末製造を湿式処理で行うことにより一貫した湿式処理操作が容易で、かつ低コストで製品が得られることによるものである。通常、ニッケル微粉末は、ニッケル塩蒸気の気相水素還元法のような乾式法でも得られるが、上記した点からもニッケル微粉末は例えばニッケル塩を含む水溶液を特定条件の下、還元剤で還元析出する湿式法で製造することが好ましい。なお、当該ニッケル微粉末はその表面を予め適当な酸化剤で軽く酸化したものを使用する場合には、 $TiO_2$ 、 $MnO_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $BaTiO_3$ 等の酸化物がニッケル粒子表面上に形成しやすくなる。本発明では、上記ニッケル粒子表面上に $TiO_2$ 、 $MnO_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $BaTiO_3$ のいずれか1種以上の酸化物を形成した前記処理品は、洗浄、乾燥後、オングミル、ハイブリタイザー、コートマイザー、ディスパーコート、ジェットマイザーのいずれかの装置で処理することにより、核となるニッケル微粉末と表面に存在する酸化物との固着強度が著しく改善される。

【0010】本発明の製法において用いられるTi、Mn、Cr、Al、Si、Y、Zr、Ba塩のうちから選ばれる少なくとも1種以上を含む水溶液を調製する際に用いられる塩は各々以下の物質が挙げられる。

Ti塩…塩化チタン、ヨウ化チタン、硫酸チタン、蔞酸チタンカリウム

Mn塩…塩化マンガン、硫酸マンガン、硝酸マンガン、臭化マンガン、ヨウ化マンガン

Cr塩…酸化クロム、塩化クロム、硫酸クロム、硝酸クロム、臭化クロム、ヨウ化クロム

Al塩…アルミン酸カリウム、アルミン酸ナトリウム、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、ヨウ化アルミニウム

Si塩…ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム

10

Y塩…硫酸イットリウム、塩化イットリウム、硝酸イットリウム、臭化イットリウム、ヨウ化イットリウム  
Zr塩…塩化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、塩化酸化ジルコニウム

Ba塩…酸化バリウム、塩化バリウム、硝酸バリウム  
また、本発明では中和時に使用するpH調整用の酸もしくはアルカリは、生成酸化物に応じて各々以下の水溶液を使用する。

$TiO_2$ 、 $MnO_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $BaTiO_3$ ：水酸化ナトリウム

$Al_2O_3$ ：希硫酸

【0011】

【発明の効果】上記のような本発明による複合ニッケル微粉末は、従来のニッケル微粉末に較べ、熱収縮が著しくなる温度が少なくとも700℃以上にシフトし、かつニッケル微粉末中の金属ニッケルがセラミック基材中に拡散しにくく、従つてこれをセラミック基材上に重ねて高温焼成する場合に両者間の熱収縮係数の差が少なくなることにより焼成時のデラミネーションやクラックの発生するおそれが可及的に少なくなり、積層コンデンサの内部電極形成用途に極めて好適である。

20

【0012】以下、本発明の実施例を具体的に説明するが、本発明はかかる事例に限定されるものではない。本実施例に供した表面を酸化処理したニッケル微粉末は次のようにして調製した。すなわち、ニッケル微粉末100gを純水1リットル中に加えて攪拌し、スラリー化した。30分間攪拌した後、過酸化水素水100gを一括添加し、反応が終了し泡が出なくなった時点で攪拌を停止し、濾過、乾燥し、表面酸化処理ニッケル微粉末を得た。

30

【0013】

【実施例1】表面酸化処理ニッケル微粉末100gを純水1リットル中に加えて攪拌し、60℃に加熱し、この温度に保持した。該溶液に硫酸チタン(Ti:5wt%品)19.2gを一括添加し、水酸化ナトリウム水溶液(NaOH:1N)を添加してpH8に調節した。そのまま1時間攪拌した後、濾過、乾燥して $TiO_2$ 酸化物が存在する複合ニッケル微粉末を得た。

【0014】

40

【実施例2】表面酸化処理ニッケル微粉末100gを純水1リットル中に加えて攪拌し、60℃に加熱し、この温度に保持した。該溶液に塩化クロム5.0gを50mlの純水に溶解した水溶液を一括添加し、水酸化ナトリウム水溶液(NaOH:1N)を添加してpH7に調節した。そのまま1時間攪拌した後、濾過、乾燥して $Cr_2O_3$ 酸化物が存在する複合ニッケル微粉末を得た。

【0015】

50

【実施例3】表面酸化処理ニッケル微粉末100gを純水1リットル中に加えて攪拌し、60℃に加熱し、この温度に保持した。該溶液にケイ酸ナトリウム(水ガラス)2、

8gを60mlの純水に溶解した水溶液を一括添加し、水酸化ナトリウム水溶液(NaOH:1N)を添加してpH6に調節した。そのまま1時間攪拌した後、濾過、乾燥してSiO<sub>2</sub>酸化物が存在する複合ニッケル微粉末を得た。

【0016】

【実施例4】表面酸化処理ニッケル微粉末100gを純水1リットル中に加えて攪拌し、60℃に加熱し、この温度に保持した。該溶液に塩化イットリウム3.5gを50mlの純水に溶解した水溶液を一括添加し、水酸化ナトリウム水溶液(NaOH:1N)を添加してpH6に調節した。そのま

10

【0017】

【実施例5】表面酸化処理ニッケル微粉末100gを純水1リットル中に加えて攪拌し、60℃に加熱し、この温度に保持した。該溶液に塩化酸化ジルコニウム3.5gを50mlの純水に溶解した水溶液を一括添加し、水酸化ナトリウム水溶液(NaOH:1N)を添加してpH6に調節した。そのまま1時間攪拌した後、濾過、乾燥してZr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>酸化物が存在する複合ニッケル微粉末を得た。

【0018】

【実施例6】表面酸化処理ニッケル微粉末100gを純水1リットル中に加えて攪拌してスラリー化し、これを60℃に加熱した後、硫酸チタン溶液(Ti:5wt%)3.9gを一括添加した。さらに水酸化ナトリウム水溶液(NaOH:1N)を加えてpHを8に調整し、1時間攪拌した。次いで、これを濾過し、リパルプを1回行った後、また濾過した。こうして得たケーキを純水1リットル中に加えてスラリー化した。そして塩化バリウム2.62gを湯に溶かした溶液を一括添加した。さらに水酸化ナトリウム水溶液(NaOH:1N)を加えてpHを12以上に調整し、そのまま1時間程攪拌した後、濾過、乾燥してBaTiO<sub>3</sub>酸化物が存在する複合ニッケル微粉末を得た。

【0019】

【実施例7】表面酸化処理ニッケル微粉末100gを純水1リットル中に加えて攪拌し、60℃に加熱し、この温度に保持した。該溶液に硫酸マンガン15.7gを100mlの純水に溶解した水溶液を一括添加し、水酸化ナトリウム水溶液(NaOH:1N)を添加してpH8に調節した。そのま

1時間攪拌した後、濾過、乾燥してMnO<sub>2</sub>酸化物が存在する複合ニッケル微粉末を得た。

【0020】

【実施例8】表面酸化処理ニッケル微粉末100gを純水1リットル中に加えて攪拌し、60℃に加熱し、この温度に保持した。該溶液にアルミン酸ナトリウム5.5gを100mlの純水に溶解した水溶液を一括添加し、1:1希硫酸を添加してpH8に調節した。そのまま1時間攪拌した後、濾過、乾燥してAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>酸化物が存在する複合ニッケル微粉末を得た。

【0021】

【比較例1】固形1級水酸化ナトリウム244gを純水に溶解し、総量が430mlとなるように純水で調整して水酸化ナトリウム水溶液を得た。一方、硫酸ニッケル(NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O品位22.2重量%品)448gを純水に溶解し(より早く完全に溶解するように温水を用いた)、総量が1000mlとなるように純水で調整して硫酸ニッケル水溶液を得た。得られた硫酸ニッケル水溶液を、上記水酸化ナトリウム水溶液に20ml/minの添加速度で50分間連続添加した。このようにして得られた水酸化物含有スラリーを60℃に昇温した後、ヒドラジーン水和物420gを一括添加し、水酸化物を還元した。得られたニッケル微粒子を純水を用いて洗浄し、洗浄液のpHが10以下になるまで洗浄を続け、その後常法に従って濾過、乾燥を実施してニッケル微粉末(粒径0.20μm品)を得た。

20

【0022】

【比較例2】比較例1の方法において、60℃に昇温した水酸化物含有スラリーを還元するのに添加するヒドラジーン水和物420gを一括添加ではなく20分間にわたって添加したこと以外は比較例1と全く同様にしてニッケル微粉末(粒径0.50μm品)を得た。

30

【0023】こうして得られた実施例に係る複合ニッケル微粉末及び比較例に係るニッケル微粉末を熱機械分析装置(理学電機製TAS-100)を用いて昇温速度10deg/分、窒素ガス雰囲気中で熱収縮率を測定した。なお、平均粒径は電子顕微鏡写真よりフィレ径を求めた。その結果を表1にまとめた。

【0024】

【表1】

| 番号   | 平均粒径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 酸化物分析値<br>(%)                         | 熱収縮率 (%) |       |       |        |
|------|---------------------------|---------------------------------------|----------|-------|-------|--------|
|      |                           |                                       | 500℃     | 700℃  | 900℃  | 1100℃  |
| 実施例1 | 0.20                      | Ti : 0.97                             | -0.25    | -0.17 | -1.92 | -7.08  |
| 実施例2 | 0.20                      | Cr : 0.95                             | -1.25    | -2.29 | -6.96 | -11.96 |
| 実施例3 | 0.20                      | SiO <sub>2</sub> : 0.90               | -0.63    | -0.02 | -0.83 | -3.46  |
| 実施例4 | 0.20                      | Y : 0.95                              | -1.08    | -0.83 | -3.06 | -4.83  |
| 実施例5 | 0.20                      | Zr : 0.98                             | -0.77    | -0.58 | -6.38 | -11.83 |
| 実施例6 | 0.20                      | BaTiO <sub>3</sub> : 0.96             | -1.25    | -1.45 | -3.96 | -14.08 |
| 実施例7 | 0.50                      | Mn : 2.88                             | -0.92    | -0.98 | -5.83 | -12.92 |
| 実施例8 | 0.50                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0.89 | -1.35    | -0.98 | -1.46 | -8.94  |
| 比較例1 | 0.20                      | —                                     | -0.83    | -1.98 | -9.68 | -15.35 |
| 比較例2 | 0.50                      | —                                     | -0.56    | -0.69 | -7.68 | -14.46 |

【0025】表1から明らかなように、実施例の場合の複合ニッケル微粉末は、比較例のニッケル微粉末に対し、900℃での熱収縮率が約28～91%小さくなっており、1100℃でも約8～77%の改善が窺える。また、比較例1のニッケル微粉末が500℃近傍からの収縮が急激で、セラミック基材がこの領域では余り収縮せず、膨張\*

\*すらすら生じるため、デラミネーションやクラックを生じやすいのに対し、実施例1のニッケル微粉末は700℃を越えた時点から収縮が起こっており、セラミック基材の収縮開始温度に近づき、前記弊害が起こりにくいことが分かる。

#### 【手続補正書】

【提出日】平成11年8月26日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面を酸化処理したニッケル粒子表面上にTiO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、BaTiO<sub>3</sub>のうちから選ばれる少なくとも1種以上の酸化物が存在する複合ニッケル微粉末。

【請求項2】 前記TiO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、BaTiO<sub>3</sub>のうちから選ばれる少なくとも1種以上の酸化物の総重量比率が粉末全体に対して0.1～5wt%である請求項1記載の複合ニッケル微粉末。

【請求項3】 表面を酸化処理したニッケル微粉末を液中に分散させたスラリーに、Ti、Mn、Cr、Al、Si、Y、Zr、Ba塩のうちから選ばれる少なくとも1種以上を含む水溶液を添加した後、酸もしくはアルカリでpHを調整し、前記ニッケル粒子表面に添加塩金属酸化物を形成する表面処理を施す請求項1又は2記載の複合ニッケル微粉末の製造方法。

【請求項4】 表面を酸化処理したニッケル微粉末を液中に分散させたスラリーに、Ti、Mn、Cr、Al、Si、Y、Zr、Ba塩のうちから選ばれる少なくとも1種以上を含む水溶液を添加した後、酸もしくはアルカリでpHを調整し、ニッケル粒子表面に添加塩金属酸化物を形成する表面処理を施した後、洗浄、乾燥して得られた微粉末をオ

ングミル、ハイブリタイザー、コートマイザー、ディスペーパーコート、ジェットマイザーのいずれかの装置で処理する請求項3記載の複合ニッケル微粉末の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明によれば、表面を酸化処理したニッケル粒子表面上にTiO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、BaTiO<sub>3</sub>のうちから選ばれる少なくとも1種以上の酸化物

(以下、単に酸化物と称す)が存在する複合ニッケル微粉末が提供される。また、本発明によれば表面を酸化処理したニッケル微粉末を液中に分散させたスラリーに、Ti、Mn、Cr、Al、Si、Y、Zr、Ba塩のうちから選ばれる少なくとも1種以上を含む水溶液を添加した後、酸もしくはアルカリでpHを調整し、前記ニッケル粒子表面に添加塩金属酸化物を形成する表面処理を施すことにより複合ニッケル微粉末を製造する方法が提供される。さらには、本発明においては、前記表面処理後に、洗浄、乾燥して得られた微粉末をオングミル、ハイブリタイザー、コートマイザー、ディスペーパーコート、ジェットマイザーのいずれかの装置で処理するようにしてもよい。なお、酸化物形成工程に供せられる表面を酸化処理したニッケル微粉末は、【0012】で述べるように例えばニッケル微粉末を液中で酸化処理することにより得ることができる。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】本発明に係る複合ニッケル微粉末における重要な特徴は、表面を酸化処理したニッケル微粉末表面上に $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{BaTiO}_3$ のうちから選ばれる少なくとも1種以上の酸化物が存在していることにあり、その酸化物量は粉末全体に対する酸化物の総重量比率が0.1～5wt%の範囲内となるようにすることが好ましい。酸化物が粉末全体にたいして0.1wt%未満ではその効果が不十分であり、逆に5wt%を越えると積層セラミックコンデンサの内部電極材料として使用したとき、コンデンサの誘電特性に悪影響を及ぼしやすい。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】本発明において、酸化物形成処理として湿式法を採用する。それは、酸化物処理を施す以前のニッケル微粉末製造を湿式処理で行うことにより一貫した湿式処理操作が容易で、かつ低コストで製品が得られることによるものである。通常、ニッケル微粉末は、ニッケル塩蒸気の気相水素還元法のような乾式法でも得られるが、上記した点からもニッケル微粉末は例えばニッケル塩を含む水溶液を特定条件の下、還元剤で還元析出する湿式法で製造することが好ましい。なお、本発明では当該ニッケル微粉末はその表面を予め適当な酸化剤で軽く酸化したものを使用するので、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 等の酸化物がニッケル粒子表面上に形成しやすくなるという産業上の利益をもたらす。本発明では、上記ニッケル粒子表面上に $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{BaTiO}_3$ のいずれか1種以上の酸化物を形成した前記処理品は、洗浄、乾燥後、オングミル、ハイブリタイザー、コートマイザー、ディスパーコート、ジェットマイザーのいずれかの装置で処理することにより、核となるニッケル微粉末と表面に存在する酸化物との固着強度が著しく改善される。

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-343501

(43)Date of publication of application : 14.12.1999

(51)Int.Cl.

B22F 1/02

(21)Application number : 10-165893

(71)Applicant : MITSUI MINING & SMELTING CO  
LTD

(22)Date of filing : 29.05.1998

(72)Inventor : TOYOSHIMA YOSHIHARU  
ARAKI TAKAYUKI  
HAYASHI HISAO  
SHIMAMURA HIROYUKI

## (54) COMPOSITE NICKEL FINE POWDER AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide composite nickel fine powder suitable for the internal electrode material of a laminated ceramic capacitor or the like, in which the rapid thermal shrinkage starting temp. of nickel fine powder in paste shifts to the higher temp. side than the vicinity of 600 to 700°C, and metal nickel in the nickel fine powder is hard to be oxidized and diffused.

SOLUTION: This composite nickel powder is the one in which, on the surfaces of nickel grains, at least one kind of oxides selected from TiO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> and BaTiO<sub>3</sub> (hereinafter simply referred to as oxides) are present. These composite nickel fine powder is produced by adding an aq. soln. contg. at least one kind selected from Ti, Mn, Cr, Al, Si, Y, Zr and Ba salts to slurry obtd. by dispersing nickel fine powder whose surface is subjected to oxidation treatment, thereafter adjusting the pH with acid or alkali and executing surface treatment in which added salt metallic oxides are formed on the surfaces of the nickel grains. Moreover, the fine powder obtd. by executing cleaning and drying after the surface treatment may be treated with any apparatus among Angmill (R), Hybridizer (R), Coatmizer (R), Disperse-coat (R), and jetmizer (R).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2992270

[Date of registration] 15.10.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The compound nickel impalpable powder in which at least one or more sorts of oxides chosen from from on a nickel particle front face among  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{aluminum}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , and  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{BaTiO}_3$  exist.

[Claim 2] The compound nickel impalpable powder according to claim 1 whose AUW ratio of at least one or more sorts of oxides chosen from from among the above  $\text{Cr}$  [ $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ , and ]  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{aluminum}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , and  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{BaTiO}_3$  is 0.1 - 5wt% to the whole powder.

[Claim 3] The manufacture method of the compound nickel impalpable powder according to claim 1 or 2 which performs surface treatment which adjusts pH with an acid or alkali and forms an addition salt metallic oxide in a nickel particle front face after adding the solution containing at least one or more sorts chosen as the slurry which distributed in liquid the nickel impalpable powder which oxidized the front face from from among Ti, Mn, Cr, aluminum, Si, Y, Zr, and Ba salt.

[Claim 4] To the slurry distributed in liquid, the nickel impalpable powder which oxidized the front face After adding the solution containing at least one or more sorts chosen from from among Ti, Mn, Cr, aluminum, Si, Y, Zr, and Ba salt, After performing surface treatment which adjusts pH with an acid or alkali and forms an addition salt metallic oxide in a nickel particle front face, The manufacture method of the compound nickel impalpable powder according to claim 3 which processes the impalpable powder obtained by washing and drying with the equipment of on-GUMIRU, high BURITAIZA, a coat mizer, a dace spar coat, or a jet mizer.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention is mainly suitable for the internal-electrode material of a stacked type ceramic condenser, and relates to the compound nickel impalpable powder excellent in the thermal-contraction property, and its manufacture method.

[0002]

[Description of the Prior Art] A stacked type ceramic condenser sticks by pressure and carries out the baking unification of a ceramic dielectric and the internal electrode in piles by turns. Although platinum and palladium were conventionally used as this internal-electrode material, it replaces with these platinum and palladium and the technology using base metal, such as nickel, is progressing to recently. After internal-electrode formation of a stacked type ceramic condenser carries out heating sticking by pressure of two or more things which usually pasted the above-mentioned metal impalpable powder which is material, and were printed on the ceramic substrate in piles and unifies, it is common to perform heating baking by reducing atmosphere.

[0003] However, defects which originate in the difference of the thermal contraction of a ceramic base material and internal-electrode material, and are generated in the case of baking, such as delamination and a crack, were regarded as questionable. This invention persons made magnesium and/or calcium contain within the limits of specification in a nickel impalpable powder as a means to conquer this trouble, and it has already applied for the technology of improving a thermal-contraction property (Japanese Patent Application No. No. 342793 [ nine to ]). According to this technology, you can prevent the rapid thermal contraction from about 400-500 degrees C produced in the conventional nickel superfines, and rapid thermal-contraction start temperature can make it shift to the elevated-temperature side of about 600-700 degrees C.

[0004] However, although the nickel impalpable powder was originally based also on the particle size of a particle, it was what cannot improve the rapid thermal-contraction generating start at about about 600-700 degrees C even if it is easy to generate a thermal contraction more rapid than about 400-500 degrees C and carries out with technology given in above-mentioned Japanese Patent Application No. No. 342793 [ nine to ]. Usually, since the temperature up of the burning temperature of a dielectric is carried out to about 1200 degrees C, as for thermal-contraction generating start temperature, for suppression of delamination or a crack, it is desirable to make it shift to an elevated-temperature side further. In addition, even if the burning temperature of a ceramic base material lowers the oxygen density in a firing environments considerably in a high material, some metal nickel in a nickel impalpable powder oxidizes, and the internal-electrode deficit after baking arises according to the phenomenon diffused in a ceramic base material. While shifting rapid thermal-contraction start temperature to an elevated-temperature side more in order to bring close to the contraction curve of a ceramic base material as a property for which the nickel impalpable powder for a paste is asked since it is such, importance is attached to making the metal nickel in a nickel impalpable powder hard to diffuse in a ceramic base material during baking.

[0005] As a result of repeating research wholeheartedly for the purpose of offering the nickel impalpable powder in which this invention persons solve the aforementioned technical problem, and the rapid thermal-contraction start temperature of the nickel impalpable powder under paste shifts to an elevated-temperature side further from about 600-700 degrees C, and the metal nickel in a nickel impalpable powder cannot carry out oxidization diffusion easily, it comes to succeed in this invention.

[0006]

[Means for Solving the Problem] That is, according to this invention, the compound nickel impalpable powder in which at least one or more sorts of oxides (an oxide is only called hereafter) chosen from from on a nickel particle front face among  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , and  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{BaTiO}_3$  exist is offered. Moreover, these compound nickel impalpable powder is performing surface treatment which adjusts pH with an acid or alkali and forms an addition salt metallic oxide in a nickel particle front face, after adding the solution containing at least one or more sorts chosen as the slurry which distributed in liquid the nickel impalpable powder which oxidized the front face from from among Ti, Mn, Cr, aluminum, Si, Y, Zr, and Ba salt. The method of manufacturing a compound nickel impalpable powder is offered. Furthermore, you may make it process the impalpable powder obtained by washing and drying after surface treatment with the equipment of on-GUMIRU, high BURITAIZA, a coat mizer, a dace spar coat, or a jet mizer. In addition, you may make it the nickel impalpable powder which oxidized the front face with which an oxide formation process is presented use the nickel impalpable powder which oxidized the nickel impalpable powder in liquid.

[0007]

[Example] The important feature in the compound nickel impalpable powder concerning this invention, It is in at least one or more sorts of oxides chosen from from on a nickel impalpable-powder front face among  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , and  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{BaTiO}_3$  existing, and, as for the amount of oxides, it is desirable to make it the AUW ratio of the oxide to the whole powder become within the limits which is 0.1 - 5wt%. When less than [ 0.1wt% ] is [ an oxide ] very inadequate for the whole powder as for the effect, 5wt(s)% was exceeded conversely and it is used as an internal-electrode material of a stacked type ceramic condenser, it is easy to have a bad influence on the dielectric characteristics of a capacitor.

[0008] If it is in a solid-state interphase about a solid-state phase like a ceramic base material when giving baking combination in piles, generally in a solid phase grain boundary, the diffusion to a ceramic phase with a small diffusion coefficient with a big diffusion coefficient from a metal phase tends to progress as a metal becomes an elevated temperature, since the diffusion coefficient is large compared with a ceramic base material. Therefore, diffusion into the ceramic base material of the metal nickel in a nickel impalpable powder is remarkable, and in the baking combination by solid-state interphase like ceramic-dielectric baking, when the metal nickel which constitutes an internal electrode is spread into a ceramic dielectric, it is easy to produce the deficit section in an internal electrode.

[0009] In this invention, a wet method is adopted as oxide formation processing. The wet process operation which was consistent by performing nickel impalpable-powder manufacture before performing oxide processing by the wet process is easy for it, and it is because a product is obtained by the low cost. Usually, although a nickel impalpable powder is obtained also with dry process like the gaseous-phase hydrogen reduction method of a nickel salt steam, it is desirable to manufacture with the wet method which carries out the reduction deposit of the solution in which a nickel impalpable powder contains nickel salt also from the above-mentioned point with a reducing agent under specific conditions. In addition, when using what oxidized the front face lightly by the suitable oxidizer beforehand, the oxide of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , and  $\text{BaTiO}_3$  grade becomes easy to form the nickel impalpable powder concerned on a nickel particle front face. The aforementioned processing article which formed any one or more sorts of oxides of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , and  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{BaTiO}_3$  on the above-mentioned nickel particle front face in this invention is processing after washing and dryness with the equipment of on-GUMIRU, high BURITAIZA, a coat mizer, a dace spar coat, or a jet mizer. The fixing intensity of the nickel impalpable powder used as a nucleus and the oxide which exists in a front face is improved remarkably.

[0010] As for the salt used in case Ti, Mn, Cr, aluminum, Si, Y and Zr which are used in the process of this invention, and the solution containing at least one or more sorts chosen from among Ba salts are prepared, the following matter is mentioned respectively.

Ti salt -- A titanium chloride, titanium iodide, sulfuric-acid titanium, titanous-oxalate potassium Mn salt -- Manganese chloride, a manganese sulfate, manganese nitrate, and bromination -- manganese and an iodation manganese Cr salt -- chrome oxide -- a chromium chloride, a chromium sulfate, a chromium nitrate, and bromination -- chromium and an iodation chromium aluminum salt -- potassium aluminate -- A sodium aluminate, an aluminum chloride, an aluminum sulfate, an aluminium nitrate, Iodation aluminum Si salt -- Sodium-silicate and potassium-silicate Y salt -- Yttrium sulfate, a yttrium chloride, a nitric-acid yttrium, and bromination -- an yttrium and an iodation yttrium Zr salt -- zirconium chloride -- A sulfuric-acid zirconium, a zirconium nitrate, chlorination zirconium-oxide Ba salt -- The acid or alkali for pH adjustment used in a barium oxide, barium chloride, a barium nitrate, and this invention at the time of neutralization responds to a generation oxide, and is the following solution respectively. It is used.

$\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$ : Sodium-hydroxide aluminum  $2\text{O}_3$  : Dilute sulfuric acid [0011]

[Effect of the Invention] The compound nickel impalpable powder by the above this inventions, When the temperature to which a thermal contraction becomes remarkable shifts to at least 700 degrees C or more compared with the conventional nickel impalpable powder, it is hard to diffuse the metal nickel in a nickel impalpable powder in a ceramic base material, therefore it carries out elevated-temperature baking of this in piles on a ceramic base material, and the difference of the thermal-contraction coefficient between both decreases, a possibility that the delamination at the time of baking and a crack may occur decreases as much as possible, and is very suitable for the internal-electrode formation use of a multilayer capacitor.

[0012] Hereafter, although the example of this invention is explained concretely, this invention is not limited to this example. The nickel impalpable powder which oxidized the front face with which this example was presented was prepared as follows. That is, 100g of nickel impalpable powders was added into 1l. of pure water, and they were agitated and slurred. After agitating for 30 minutes, when package addition of the 100g of the hydrogen peroxide solution was carried out, the reaction was completed and the bubble stopped having come out, churning was stopped, and it filtered and dried, and the scaling processing nickel impalpable powder was obtained.

[0013]

[Example 1] 100g of scaling processing nickel impalpable powders was added into 1l. of pure water, they were agitated, and it heated at 60 degrees C, and held to this temperature. Package addition of the sulfuric-acid titanium (Ti:5wt% article) 19.2g is carried out at this solution, and it is sodium-hydroxide solution (NaOH:1N). It added and adjusted to pH 8. After agitating then for 1 hour, the compound nickel impalpable powder in which it filters and dries and  $\text{TiO}_2$  oxide exists was obtained.

[0014]

[Example 2] 100g of scaling processing nickel impalpable powders was added into 1l. of pure water, they were agitated, and it heated at 60 degrees C, and held to this temperature. Package addition of the solution which dissolved 5.0g of chromium chlorides in this solution at 50ml pure water is carried out, and it is sodium-hydroxide solution (NaOH:1N). It added and adjusted to pH 7. After agitating then for 1 hour, the compound nickel impalpable powder in which it filters and dries and a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  teroxide exists was obtained.

[0015]

[Example 3] 100g of scaling processing nickel impalpable powders was added into 1l. of pure water, they were agitated, and it heated at 60 degrees C, and held to this temperature. Package addition of the solution which dissolved 2.8g (water glass) of sodium silicates in this solution at 60ml pure water is carried out, and it is sodium-hydroxide solution (NaOH:1N). It added and adjusted to pH 6. After agitating then for 1 hour, the compound nickel impalpable powder in which it filters and dries and  $\text{SiO}_2$  oxide exists was obtained.

[0016]

[Example 4] 100g of scaling processing nickel impalpable powders was added into 1l. of pure water, they were agitated, and it heated at 60 degrees C, and held to this temperature. Package addition of the solution which dissolved 3.5g of yttrium chlorides in this solution at 50ml pure water is carried out, and it is sodium-hydroxide solution (NaOH:1N). It added and adjusted to pH 6. After agitating then for 1 hour, the compound nickel impalpable powder in which it filters and dries and a Y<sub>2</sub>O teroxide exists was obtained.

[0017]

[Example 5] 100g of scaling processing nickel impalpable powders was added into 1l. of pure water, they were agitated, and it heated at 60 degrees C, and held to this temperature. Package addition of the solution which dissolved 3.5g of chlorination zirconium oxides in this solution at 50ml pure water is carried out, and it is sodium-hydroxide solution (NaOH:1N). It added and adjusted to pH 6. After agitating then for 1 hour, the compound nickel impalpable powder in which it filters and dries and a Zr<sub>2</sub>O teroxide exists was obtained.

[0018]

[Example 6] After having added 100g of scaling processing nickel impalpable powders into 1l. of pure water, agitating and slurring them and heating this at 60 degrees C, package addition of the 3.9g (Ti:5wt%) of the sulfuric-acid titanium solutions was carried out. Furthermore, it is sodium-hydroxide solution (NaOH:1N). In addition, pH was adjusted to 8 and agitated for 1 hour. Subsequently, it filtered, after repulping once by filtering this. In this way, the obtained cake was added into 1l. of pure water, and was slurred. And package addition of the solution which melted 2.62g of barium chloride in hot water was carried out. Furthermore, it is sodium-hydroxide solution (NaOH:1N). After adjusting pH to 12 or more and agitating it as it was in addition for about 1 hour, the compound nickel impalpable powder in which it filters and dries and a BaTiO teroxide exists was obtained.

[0019]

[Example 7] 100g of scaling processing nickel impalpable powders was added into 1l. of pure water, they were agitated, and it heated at 60 degrees C, and held to this temperature. Package addition of the solution which dissolved 15.7g of manganese sulfates in this solution at 100ml pure water is carried out, and it is sodium-hydroxide solution (NaOH:1N). It added and adjusted to pH 8. After agitating then for 1 hour, the compound nickel impalpable powder in which it filters and dries and MnO<sub>2</sub> oxide exists was obtained.

[0020]

[Example 8] 100g of scaling processing nickel impalpable powders was added into 1l. of pure water, they were agitated, and it heated at 60 degrees C, and held to this temperature. Package addition of the solution which dissolved 5.5g of sodium aluminates in this solution at 100ml pure water was carried out, 1:1 dilute sulfuric acids were added, and it adjusted to pH 8. After agitating then for 1 hour, the compound nickel impalpable powder in which it filters and dries and an aluminum<sub>2</sub>O teroxide exists was obtained.

[0021]

[The example 1 of comparison] 244g of the 1st class sodium hydroxides of a solid was dissolved in pure water, pure water adjusted and sodium-hydroxide solution was obtained so that a total amount might be set to 430ml. On the other hand, 448g (22.2 % of the weight article of NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O grace) of nickel sulfates was dissolved in pure water (warm water was used so that it might dissolve completely early), pure water adjusted and nickel-sulfate solution was obtained so that a total amount might be set to 1000ml. Continuation addition of the obtained nickel-sulfate solution was carried out for 50 minutes at the addition speed of 20 ml/min at the above-mentioned sodium-hydroxide solution. Thus, after carrying out the temperature up of the obtained hydroxide content slurry to 60 degrees C, package addition of the 420g of the hydrazine-hydrates was carried out, and the hydroxide was returned. The obtained nickel particle was washed using pure water, washing was continued until pH of a penetrant remover became ten or less, according to the conventional method, filtration and dryness were carried out after that, and the nickel impalpable powder (particle-size article of 0.20 micrometers) was obtained.

[0022]

[The example 2 of comparison] In the method of the example 1 of comparison, the nickel impalpable powder (particle-size article of 0.50 micrometers) was obtained completely like the example 1 of comparison except having added 420g of hydrazine-hydrates added although the hydroxide content slurry which carried out the temperature up to 60 degrees C is returned not package addition but over 20 minutes.

[0023] In this way, the rate of a thermal contraction was measured for the nickel impalpable powder concerning the compound nickel impalpable powder and the example of comparison concerning the acquired example using apparatus for thermomechanical analysis (TAS made from physical science electrical machinery- 100) in a part for programming-rate 10deg/, and nitrogen-gas-atmosphere mind. In addition, the mean particle diameter asked for the diameter of a fillet from the electron microscope photograph. The result was summarized in Table 1.

[0024]

[Table 1]

| 番号    | 平均粒径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 酸化物分析値<br>(%)                        | 熱収縮率 (%) |       |       |        |
|-------|---------------------------|--------------------------------------|----------|-------|-------|--------|
|       |                           |                                      | 500℃     | 700℃  | 900℃  | 1100℃  |
| 実施例 1 | 0.20                      | Ti : 0.97                            | -0.25    | -0.17 | -1.92 | -7.08  |
| 実施例 2 | 0.20                      | Cr : 0.95                            | -1.25    | -2.29 | -6.96 | -11.96 |
| 実施例 3 | 0.20                      | SiO <sub>2</sub> :0.90               | -0.63    | -0.02 | -0.83 | -3.46  |
| 実施例 4 | 0.20                      | Y : 0.95                             | -1.08    | -0.83 | -3.06 | -4.83  |
| 実施例 5 | 0.20                      | Zr : 0.98                            | -0.77    | -0.58 | -6.38 | -11.83 |
| 実施例 6 | 0.20                      | BaTiO <sub>3</sub> :0.96             | -1.25    | -1.45 | -3.96 | -14.08 |
| 実施例 7 | 0.50                      | Mn : 2.88                            | -0.92    | -0.98 | -5.83 | -12.92 |
| 実施例 8 | 0.50                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0.89 | -1.35    | -0.98 | -1.46 | -8.04  |
| 比較例 1 | 0.20                      | —                                    | -0.83    | -1.98 | -8.69 | -15.35 |
| 比較例 2 | 0.50                      | —                                    | -0.56    | -0.69 | -7.88 | -14.46 |

[0025] clearly from Table 1, to the nickel impalpable powder of the example of comparison, the rate of a thermal contraction in 900 degrees C is small about 28 to 91%, and about 8 - 77% of improvement should hear about at least 1100 degrees C of compound nickel impalpable powders in the case of an example -- \*\* Moreover, the contraction from about 500 degrees C has the rapid nickel impalpable powder of the example 1 of comparison, and since a ceramic base material seldom contracts in this field but even expansion is produced, it turns out that contraction has taken place from the time of exceeding 700 degrees C, the nickel impalpable powder of an example 1 approaches the contraction start temperature of a ceramic base material to what is easy to produce delamination and a crack, and the aforementioned evil cannot happen easily.

[Translation done.]